



## OBJECTIFS DU TP :

- Écrire des réactions acido-basiques
- Utiliser des constantes d'acidité et construire un diagramme de prédominance.
- Réaliser et interpréter un dosage pH-métrique.



## MATÉRIEL À DISPOSITION :

- Ordinateur avec Régissoft.
- Électrode de pH combinée.
- pH-mètre
- Solution d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) de concentration en soluté apporté  $C \approx 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  à déterminer précisément.
- Solution de soude à  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- Eau distillée
- 2 bêchers 50 mL et 1 bêcher 250 mL
- Éprouvette graduée
- Pipette jaugée 10 mL + poire à pipeter.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté
- Solutions tampon à pH=4 et pH=7
- Hélianthine

Les questions précédées d'un sont à rédiger sur votre compte-rendu. Pour les questions d'analyse ou d'observation des signaux, n'hésitez pas à reproduire sur votre feuille l'allure des signaux (avec une échelle) ou de décrire précisément, mais de façon concise vos observations.

Les questions pouvant être en partie ou totalement recherchées avant le TP sont précédées d'une astérisque (\*).

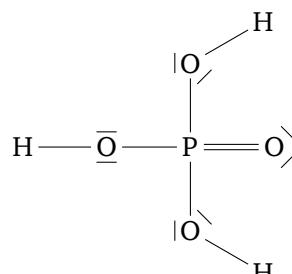
Objectif du TP : Doser un acide présentant plusieurs acidités et remonter à la valeur de la concentration en acide apporté.

### A. Étude préliminaire de l'acide orthophosphorique (ou acide phosphorique) $H_3PO_4$

L'acide orthophosphorique est un polyacide, dont la formule de Lewis est donnée ci-contre :

Cet acide possède 3 acidités successives dont les  $pK_A$  sont donnés ci-dessous :

Acidité	1ère	2ème	3ème
$pK_A$ (à 25°C)	$pK_{A1} = 2,15$	$pK_{A2} = 7,20$	$pK_{A3} = 12,42$
Couple acide/base			



(A1) (\*) Déterminer les trois couples acide-base correspondant aux trois acidités de  $H_3PO_4$  et compléter le tableau ci-dessus.

(A2) (\*) L'eau est une espèce amphotère, c'est-à-dire acide et base à la fois. Donner les deux couples acide-base dans lesquels elle intervient. Donner leur  $pK_A$ .

Pour un couple acide-base  $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$  en solution aqueuse, la constante d'acidité  $K_A$  du couple est définie comme la constante d'équilibre de la réaction de l'acide  $\text{AH}_{(\text{aq})}$  avec l'eau donnant la base  $\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$  et l'acide conjugué de l'eau.

**(A3)** (\*) Écrire l'équation dont la constante d'acidité est  $K_{\text{A}1} = 10^{-\text{p}K_{\text{A}1}}$ . Donner alors l'expression de  $K_{\text{A}1}$  en fonction des concentrations à l'équilibre des différentes espèces, ainsi que du pH, défini par

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]}{C^\circ}\right)$$

où  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  est la concentration standard.

**(A4)** (\*) En déduire qu'à l'équilibre,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  prédomine devant sa forme basique (c'est-à-dire que sa concentration est plus grande) si et seulement si  $\text{pH} < \text{p}K_{\text{A}1}$ .

**(A5)** (\*) Par un raisonnement analogue (qu'on ne reféra pas), construisez alors un diagramme de prédominance en pH des différentes formes acides et basiques de  $\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{aq})}$  en fonction du pH.

**[Facultatif] Estimation du pH de la solution initiale.** Lors de la fabrication de la solution que l'on va doser dans ce TP, on a ajouté du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pur dans de l'eau à hauteur de  $C \approx 10^{-1} \text{ mol/L}$ . Cet acide a pu réagir avec l'eau déjà présente en solution pour donner des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base conjuguée de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**(A6)** (\*) Écrire l'équation de cette réaction, et calculer sa constante d'équilibre  $K_\alpha$ .

**(A7)** (\*) Construire un tableau d'avancement, en notant  $x$  l'avancement par unité de volume de solution. A l'état d'équilibre, lier  $x_{\text{eq}}$  à  $K_\alpha$ ,  $C$  et  $C^\circ$ .

**(A8)** (\*) On fait l'hypothèse que  $x \ll C$  (il reste encore beaucoup d'acide dans l'eau). En déduire une estimation de  $x_{\text{eq}}$  et donc du pH. La valeur trouvée est-elle cohérente avec l'hypothèse initiale ? On s'aidera du diagramme de prédominance tracé en question (A5).

Pour la suite du TP, on négligera tout de même la quantité d'acide initialement dissociée, et on supposera que la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est  $C$  dans la solution à tester.<sup>a</sup>

## B. Réaction(s) du dosage

Dans cette partie on s'intéresse aux différentes réactions susceptibles d'intervenir lors du dosage de la solution par la soude.

On rappelle que la soude est une solution non saturée de  $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ , c'est-à-dire une solution contenant des ions  $\text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$ .

### PROTOCOLE DE DOSAGE :

- En utilisant successivement la solution à  $\text{pH}=7$  puis  $\text{pH}=4$ , étalonner le pH-mètre.
- Prélever exactement  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de solution d'acide phosphorique (concentration  $C$ ), et la placer dans un bécher 250 mL. Ajouter environ 50 mL d'eau distillée.
- Préparer la burette avec la solution de soude (concentration  $C_b$ ).
- Ajouter quelques gouttes d'hélianthine (une dizaine).
- Réaliser le dosage, en resserrant les points de mesure de pH au voisinage de(s) l'équivalence(s).
- Entrer les mesures dans un logiciel et tracer le pH en fonction du volume  $V$  de solution titrante versé.

<sup>a</sup>En fait, on peut ne pas le négliger, et dire que la soude versée permet de doser simultanément les  $\text{H}_3\text{O}^+$  déjà présents en plus des  $\text{H}_3\text{PO}_4$  restants dans la solution : la quantité de matière dosée est donc la même que celle de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pur en absence de réaction primordiale avec l'eau.

### Première réaction de dosage.

(B1) (\*) Faire l'inventaire des espèces présentes dans le milieu réactionnel avant l'ajout de soude. On ajoute les ions  $\text{HO}^-$ . Quel est l'acide le plus fort ? la base la plus forte ? En déduire les deux couples acide-base en jeu.

(B2) (\*) Écrire l'équation de la réaction du dosage et calculer la constante d'équilibre de cette réaction par combinaison des constantes d'acidité de chaque couple. Commenter.

(B3) (\*) À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer alors le volume équivalent  $V_{E1}$  correspondant à ce premier dosage en fonction de  $V_0$ ,  $C_b$  et  $C$ . Estimer la valeur de  $V_{E1}$ .

(B4) (\*) Pour un volume versé  $V < V_{E1}$ , exprimer le pH en utilisant la relation établie précédemment :

$$\text{pH}_{\text{eq}} = \text{p}K_{\text{A}1} - \log \left( \frac{[\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}^-]_{\text{eq}}} \right)$$

Justifier alors la présence d'un saut de pH à l'équivalence.

(B5) (\*) Pour quel volume versé a-t-on  $\text{pH}_{\text{eq}} = \text{p}K_{\text{A}1}$  ?

Une fois tous les  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$  consommés, la réaction précédente ne peut plus se faire. L'ajout d'ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  va conduire à une nouvelle réaction de dosage.

### Deuxième réaction de dosage.

(B6) (\*) Une fois atteint l'équivalence, faire l'inventaire des espèces présentes dans la solution. On ajoute les ions  $\text{HO}^-$ . Quel est l'acide le plus fort ? la base la plus forte ? En déduire les deux couples acide-base en jeu.

(B7) (\*) Écrire l'équation de la réaction du dosage et calculer la constante d'équilibre de cette réaction par combinaison des constantes d'acidité de chaque couple. Commenter.

(B8) (\*) À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer alors le volume à verser en plus de celui déjà versé depuis l'équivalence du dosage précédent pour atteindre la nouvelle équivalence. En déduire l'expression du volume  $V_{E2}$  total versé depuis le début du dosage pour atteindre cette équivalence en fonction de  $V_{E1}$ ,  $C_b$ ,  $V_0$  et  $C$ . Estimer cette valeur.

On donne ci-dessous une simulation du dosage dans le cas où la concentration  $C$  vaut exactement  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

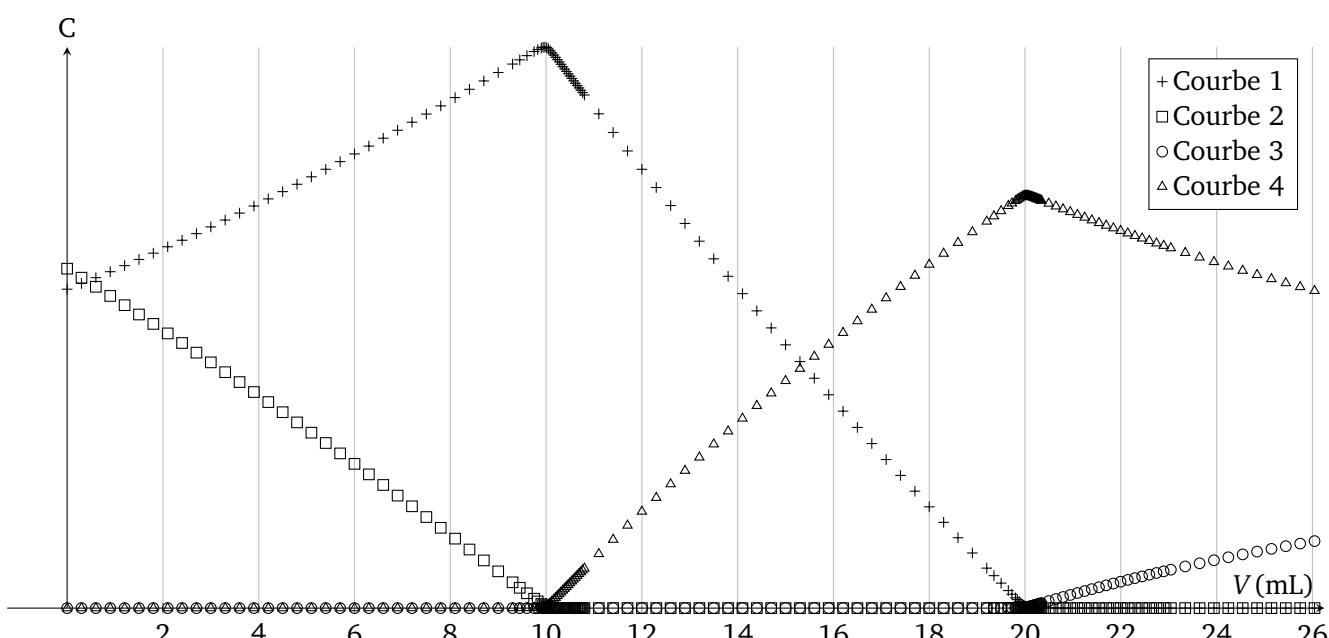


Figure B.1 – Dosage acido-basique : évolution de concentration d'espèces dans le bécher en fonction du volume  $V$  de solution titrante versé pour une concentration  $C$  égale à  $0,1 \text{ mol/L}$

(B9) (\*) Attribuer en justifiant le raisonnement chaque courbe à une espèce des différents couples acide-base de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### C. Manipulation

On doit donc observer deux sauts de pH lors de ce dosage, l'un à  $V_{E1}$ , l'autre à  $V_{E2}$ . Ces valeurs ayant été préalablement estimée, on pourra anticiper le resserrage des points avant et après ces équivalences.

- (C1) Réaliser l'étalonnage du pH-mètre en suivant les instructions des notices fournies. On rincera bien (sans essuyer) l'électrode de verre entre chaque mesure.
- (C2) Réaliser le dosage jusqu'à un volume versé de 25 mL, repérer le changement de couleur de la solution. Imprimer la courbe obtenue.
- (C3) À l'aide du logiciel, afficher la courbe représentant la dérivée  $\frac{dpH}{dV}$  en fonction du volume  $V$  versé.
- (C4) En utilisant la méthode des dérivées ou la méthode des tangentes, au choix, déterminer la valeur de  $V_{E1}$  et de  $V_{E2}$ .

### D. Exploitation

- (D1) L'hélianthe vire du rouge (forme acide) au jaune (forme basique) dans l'intervalle de pH [3,1 ;4,4]. Est-ce cohérent avec le dosage réalisé.
- (D2) Les mesures de  $V_{E1}$  et de  $V_{E2}$  sont-elles cohérentes au vu de l'étude des réactions de dosage précédentes ?
- (D3) En utilisant le résultat de la question (B5), remonter à la valeur de  $pK_{A1}$  et comparer avec les valeurs données initialement dans l'énoncé. Commenter au vu des courbes de la figure B.1; On peut montrer comme en (B5), mais pour le second dosage, que pour un volume intermédiaire entre les deux équivalences,  $pH=pK_{A2}$ . Vérifier la cohérence de ce résultat sur vos mesures.
- (D4) En utilisant la valeur de  $V_{E1}$  ou de  $V_{E2}$ , et en estimant l'incertitude sur leur lecture, remonter à une valeur de la concentration  $C$  en donnant une incertitude associée à cette lecture.